

土壤有机质测定方法述评与展望^①

吴才武, 夏建新*, 段峥嵘

(中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081)

摘要: 有机质是土壤的重要组成部分, 是判定土壤质量动态变化的重要标准。为了便于了解当前土壤有机质测定方法的优点和局限性, 利于今后有机质研究和测定工具的开发, 本文对当前测定有机质的方法, 包括干烧法、湿烧法、化学氧化法、灼烧法和土壤有机质光谱测定法进行了阐述, 分析了各方法的优缺点以及研究中适宜选择的方法, 并对当今农业的需求和测定方法的不足, 提出了研究无损、原位测量有机质工具的构想, 展望了土壤有机质快速测定方法的发展趋势, 以此为精准农业的实施和农业的可持续发展, 提供基本的信息及建议。

关键词: 有机质; 土壤光谱; 测定方法; 化学分析

中图分类号: S151.9

有机质作为土壤的重要组成部分, 对土壤结构的形成和土壤物理状况的改善起着决定性作用^[1]。其主要以 3 种形态类型存在于土壤中: 一是分解很少, 仍保持原形态学特征的动植物残体; 二是动植物残体的半分解产物及微生物代谢产物; 三是有机质的分解和合成而形成的较稳定的高分子化合物——腐殖酸类化合物。尽管有机质仅占土壤组成的 5% 左右, 但对土壤结构的形成、质量的改善、土壤容重的降低、肥力的提高有着极其重要的作用。一方面, 有机质矿化过程, 不仅为微生物活动提供能源, 也为植物生长提供所需要的各种营养元素, 而且有机质的胶体特性和弱酸性, 还使土壤具有保肥和缓冲性^[2]。另一方面, 土壤有机质是一种胶结剂, 使土壤形成稳定的团粒结构, 减小土壤黏性, 提高土壤的通透性和可耕性, 有利于土壤持水保墒。此外土壤有机质对全球碳平衡起着重要的作用, 被认为是影响全球温室效应的主要因素^[3]。因此有机质动态变化, 不仅对土壤肥沃程度, 植物生长状况有重要影响, 而且还影响着整个生态系统结构和农业利用格局。了解有机质动态变化特征, 是进行农业生产管理, 实现精准农业, 保证农业可持续发展的基本条件。因而对土壤有机质的测定, 一直是土壤信息获取和土壤研究的重要内容。本文对实验室有机质测定的方法、原理及其运用中的优缺点作以阐述, 以期利于人们了解有机质测定的现况和今后测

定方法的选择, 并为将来有机质快速测定方法的研究提供参考。

1 有机质测定方法

土壤有机质根据测定原理不同, 主要分为二类^[4]: 一类是燃烧法, 主要包括干烧法和灼烧法; 第二类是化学氧化法, 主要包括湿烧法、重铬酸钾容量法和比色法。燃烧法和化学氧化法, 是根据有机碳释放的 CO₂ 量或者是氧化有机碳消耗的氧化剂的量, 来确定有机质含量, 是一种碳成分直接测定法。随着对土壤深入的研究和高光谱技术的发展, 在研究土壤光谱特征基础上, 通过对土壤有机质光谱特点的分析, 可实现对有机质含量的预测。其相对土壤有机碳直接测定法而言, 是一种有机质间接测定法。因此根据测定有机质过程中所检测的原理不同, 将现今有机质测定方法主要分为 CO₂ 检测法、化学氧化法、灼烧法和土壤光谱法。

1.1 CO₂ 检测法

CO₂ 检测法是根据有机质组成特点, 在无 CO₂ 环境下, 将土壤中有机碳高温氧化成 CO₂, 通过重量法、滴定法、分光光度法和气相色谱等技术(表 1)测定 CO₂, 并根据释放 CO₂ 的量计算总有机碳含量^[5]。CO₂ 检测法中有机碳的氧化分为干烧法和湿烧法。干烧法是土壤样品在电炉中(感应电炉、管式电炉和电

基金项目: 中央民族大学一流大学一流学科建设项目(YLDX01013)和高等学校学科创新引智计划项目(B08044)资助。

* 通讯作者(jxxia@vip.sina.com)

作者简介: 吴才武(1984—), 男, 湖北天门人, 博士研究生, 主要从事土壤退化以及遥感反演研究。E-mail: mucwew@163.com

阻电炉),在无 CO₂ 的氧气流或惰性载气流中燃烧^[6]。燃烧温度根据电炉种类的不同会有所差别,通常燃烧温度超过 900℃。干烧法由于仪器设备要求高,分析运行成本大,在实验过程中可以通过湿烧法代替干烧法氧化有机碳,可以很大程度降低实验需求和运行成本。湿烧法是在高温环境下,使用氧化剂氧化有机碳,释放出 CO₂。湿烧法可采用的氧化剂种类较多,如过氧化氢、过氧化钾、高锰酸钾、重铬酸和过硫酸盐等,而现今实验室一般使用的氧化剂为重铬酸钾。干烧法和湿烧法测定土壤有机质时,在氧化过程中,土壤中

无机碳酸盐也会分解,使测定结果偏高。因此,在测定石灰性土壤有机质时,可以先用亚硫酸处理消除碳酸盐影响或在测定总碳的基础上减去无机碳的含量^[6]。干烧法和湿烧法均能使土壤有机质碳全部分解^[7],并不受还原物质的影响,能获得较为准确的结果,因此可用此方法作为校核其他检测方法的标准^[8]。虽然通过湿烧法代替干烧法能降低测定仪器的需求,减少检测成本,但操作上仍然不够简便,也不适合对含碳酸盐土壤的直接测定,所以一般实验室都不用此法。

表 1 CO₂ 检测方法
Table 1 The detection methods of CO₂

类型	原理	测定指标
滴定法	颜色变化	手动滴定:过量的 Cr ₂ O ₇ ²⁻ 通过硫酸亚铁胺或硫酸亚铁滴定到溶液颜色改变
	电位变化	电位滴定:过量的 Cr ₂ O ₇ ²⁻ 通过硫酸亚铁胺或硫酸亚铁滴定到电位变化
比色法	颜色变化	测定溶液中 Cr ³⁺ 的颜色变化
重量法	质量变化	测定吸收 CO ₂ 溶液的前后质量
压力计法	体积变化	测定生成的 CO ₂ 体积或者压力
光度法	热导差异	测定 CO ₂ 和参考气(通常为载气)的热导
气相色谱法	热导差异	用配有 ECD 或 FID 的检测器测定生成的 CO ₂

除此之外,通过结合高温电炉灼烧和气相色谱装置制成碳氮自动分析仪,如总有机碳(TOC)分析仪、High TOC 分析仪、CNS 元素分析仪^[9]等,已用于土壤有机质的测定中,其仪器原理基本相似,通过高温氧化碳成为 CO₂,测定其含量,从而计算样品中有机质含量。其中 TOC 分析仪运用较多,一般是用来测定水样中的总有机碳(TOC)和无机碳(IC),但是在仪器上增加一个固体进样装置,可以实现对固体样品中有机碳含量的测定。TOC 分析仪按工作原理不同,可分为气相色谱法、燃烧氧化-非分散红外吸收法、电导法等。其中燃烧氧化-非分散红外吸收法只需一次性转化,流程简单、重现性好、灵敏度高,因而被国内外广泛采用。在通过 TOC 分析仪进行有机质测试前,首先可把土样放于陶瓷样舟中,加入盐酸到样品不再冒出气泡为止,从而除去土样中无机碳对测定结果的影响。最后将样品烘干,放入 TOC 分析仪中,在 900℃ 条件下,通过 Co₃O₄ 铂金触媒的催化作用,使土样中的碳完全氧化成为 CO₂,将反应后产生的混合气体通过卤素吸收管和干燥管除去水蒸气等其他气体,从而得到纯净的 CO₂ 气体,再通过红外检测器检测 CO₂ 含量,从而测定样品中有机碳的含量。虽然用 TOC 分析仪测定土样中有机质,相比传统实验室测定具有操作简单、分析时间短、样品用量少等优点,但是前期样品酸化过程中残留的酸,在长期使

用中会影响仪器的使用寿命,并且 TOC 分析仪价格也较高,不易广泛推广使用。

1.2 化学氧化法

化学氧化法借助氧化剂氧化有机碳,其类似于 CO₂ 测定法中的湿烧法。与湿烧法所不同的是,化学氧化法在酸性环境下测定,可以消除碳酸盐对测定结果的影响,并且可以避免 CO₂ 测定法中一系列繁琐步骤,包括实验过程需要在无 CO₂ 气流中进行,释放出的 CO₂ 需要收集等过程。目前常用的氧化法有重铬酸盐氧化法、过硫酸盐氧化法、臭氧氧化法和微波消解法等。而现今实验室普遍运用的方法是重铬酸钾容量法:在过量硫酸存在的环境下,用重铬酸钾氧化有机质,过量的重铬酸钾用标准硫酸亚铁溶液回滴,以消耗的氧化剂用量来计算所氧化的有机碳量^[10]。化学氧化法测定过程中,为使有机碳消解更完全,反应需加热进行,根据加热方式的不同,可以分为稀释热和外加热。稀释热是用浓硫酸和重铬酸钾(2:1)溶液迅速混合时所产生的稀释热(温度在 120℃ 左右)来氧化有机质。由于产生的热量温度较低,对有机质氧化程度低,平均氧化率仅 7.7% (相对于干烧法),且受土壤类型及室温的影响较大,适于在室温 20℃ 以上的条件下进行^[11]。外加热法氧化温度较高(170~180℃),对有机质氧化较完全,可达 90%~95% (相对于干烧法),且不受室温变化的影响^[12]。

除了滴定法之外,也可使用比色法通过与标准色阶或比色卡比较计算出土壤里有机质含量。即利用土壤溶液中重铬酸盐 Cr^{6+} 为橙色,还原态 Cr^{3+} 为绿色,过量的重铬酸盐被还原后产生的绿色 Cr^{3+} 或剩余的重铬酸钾的橙色的变化情况来计算有机质的快速测定法。比色法在有一定准确度的情况下能够做到简单易行,快速得出分析结果,适合于在条件艰苦和对实验结果精度要求不高的地方使用。虽然化学氧化法只需测定氧化剂的消耗量来计算出土壤有机质含量,并不受土壤中碳酸盐干扰,但土壤中还原性物质如氯化物、二氧化锰及亚铁等均会影响测定结果,须预先去除^[13]。若土壤中 Cl^- 含量较少时,可加少量的 Ag_2SO_4 ,使之生成 AgCl 沉淀,从而除去 Cl^- 离子。若土壤中还原性物质(Fe^{2+} 、 Mn^{2+})较多时,可以让土样充分风干,使之彻底氧化。

1.3 灼烧法

灼烧法是将 105℃ 下除去吸湿水的土样称重后,直接在 350~1 000℃ 环境下,灼烧土壤样品 2 h 后再称重,从灼烧后失去的重量计算有机质含量。国内对灼烧法的介绍不多,只是提到适合于砂性土壤^[14]。土样灼烧后失去的重量,不仅包括有机质的含量,还包括烧失过程中碳酸盐、硫化物、黏土矿物结构水等的失重,这使得灼烧法测定的有机质含量往往高于干烧法,所以造成了该法在细密质地的土壤及石灰性土壤上的应用受到限制。虽然灼烧法缺点明显,但已有研究表明,灼烧法与有机质测定之间有着显著的相关性。Beaudoin^[15]研究发现,烧失量和有机质含量之间存在着密切的联系。朱广伟等^[16]研究发现,在 550℃ 高温下灼烧测定的烧失量和有机质含量比较接近。灼烧法操作简便,可直接测定原土样,无需磨碎,灼烧过程中也无需添加任何化学试剂,减少了对样品的污染,适合大批量土样的测定。

1.4 土壤光谱测定法

土壤有机质光谱测定法是根据土壤自身特有的光谱特点,反映有机质在特定波段反射率变化情况,从而估测有机质含量。土壤光谱反射特性是土壤基本性质之一,与土壤的理化性质密切相关,不同的土壤有不同形态的反射特征曲线^[17-21],这种特性为研究土壤自身的属性提供了一个新的途径和指标^[22]。

1.4.1 土壤光谱的类型 不同类型的土壤,根据其特点,可以分成不同特征的光谱曲线。Condit^[17]分析了来自美国 32 个州的 160 种土壤在 320~1 000 nm 波段的光谱变化特征,并将其光谱曲线分为 3 种主要类型。Stone 等^[18]在 Condit 研究基础上,对美国(相邻 48 个州中的其中 39 个州)和巴西采集的 485 个土

样(分属于 10 个土纲和 30 个亚纲),进行室内光谱分析。通过测定土样在 520~2 320 nm 光谱范围内二向反射光谱特性,根据其光谱曲线形状、吸收波峰的存在与否和有机质与氧化铁的构成比例,将其分为 5 类土壤反射光谱曲线(图 1),其中前 3 类与 Condit 所描述的类型,但为了区分土壤间的特性,将其重新命名为: 有机质控制类型; 最小改变类型; 铁影响类型; 有机质影响类型; 铁控制类型。戴昌达^[19]用分光光度计测定了我国 23 种土壤类型在 360~2 500 nm 波段范围内的光谱反射曲线,把我国主要土壤的光谱反射特性曲线划分为平直型(有机质含量高的土壤、色泽暗)、缓斜型(水稻土)、陡坎型(热带、亚热带高铁铝形成的红、黄壤)和波浪型(干旱地区土壤)4 类,基本概括了我国土壤光谱类型的特点。

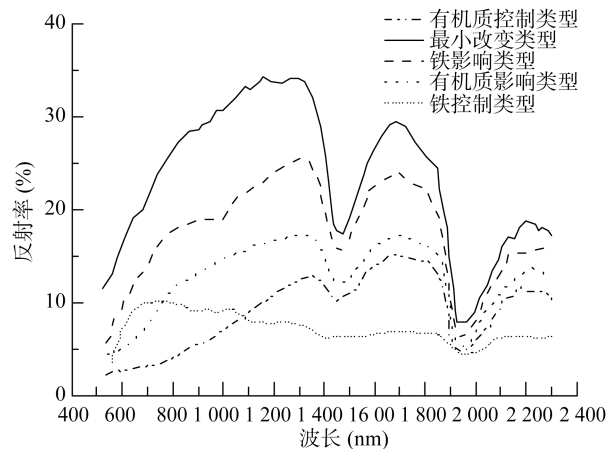


图 1 不同类型土壤光谱反射曲线
Fig. 1 The reflectance spectra of different soils

1.4.2 有机质对土壤光谱的影响 土壤光谱的形成是土壤多种因素的共同结果,不同类型的土壤会有不同的光谱特征。不同类型土壤光谱曲线,主要受其含水量、有机质、质地、氧化铁和表面粗糙度等因素影响^[23]。有机质对土壤光谱的影响,在视觉角度上,表现为暗黑色的土壤比亮色的土壤有机质含量更高^[24-25]。从土壤反射率角度分析,有机质成分复杂,功能团多样,在整个 350~2 500 nm 波段范围内无吸收特征峰^[26],表现为土壤反射率随着有机质含量的增加而逐渐下降。Dematte 等^[27]发现去除土壤有机质,能够提高 400~2 500 nm 范围内的土壤反射率。彭杰等^[28]在实验室内用 H_2O_2 强氧化去除土壤有机质后,发现土壤的光谱反射率不管是在分波段还是全波段都有明显增加,其结果与徐彬彬^[29]测定结果一致。Chang 和 Laird^[30]从有机质结构和构成的角度出发,解释其近红外区的光谱特征,发现因有机质成分复杂,功能团多样,很难解释在近红外光谱区的光谱特

性与功能团之间的关系,一般表现在降低了整个谱线的反射率。

1.4.3 有机质的光谱估测现状 土壤光谱理化特性的研究,始于 20 世纪 20 年代,发展于 60 年代,特别是 80 年代以来,现代光谱技术的发展,尤其是高光谱技术在土壤研究中的应用后,国内外对土壤光谱特性的研究才有了较快的发展。高光谱数据提供了连续窄带短波红外光谱信息,为土壤评价与理化性状的分析提供了强有力的工具。国内外研究者运用高光谱技术,在室内和野外对土壤光谱特点进行了大量研究,分析了有机质含量与光谱反射率变化间的相互关系,并建立了相应的有机质预测模型。由于土壤光谱的复杂性,目前尚没有统一的有机质预测模型。针对不同研究区和不同类型的土壤,会选择不同的波段建立有机质光谱预测模型。Krishnan 等^[31]分析了 800 ~ 2 400 nm 波长内土壤光谱反射率与有机质含量间的相关性,选用 623.6 nm 和 524.4 nm 二个最佳波段,建立了多元线性回归模型,相关系数达到 0.873。徐彬彬和吕达^[32]研究我国南疆土壤时发现,由于南疆土壤盐分高,而不宜直接采用反射率来探求有机质含量与光谱之间的关系,采用 600 nm 波段处光谱的弓曲差(即 550 nm 和 650 nm 两个波段的光谱反射率的平均值与 600 nm 光谱反射率的差值)既能反映各土壤在可见光波段的差异,也能消除盐分对土壤光谱的影响,预测结果表明,光谱测定土壤属性值的方法有可能代替化学分析手段来估算土壤有机质含量。Dalal 和 Henry^[33]运用近红外光谱仪(1 100 ~ 2 500 nm)测定土壤有机质,通过多元回归分析,选用 1 744、1 870 和 2 050 nm 作为有机质最佳预测波段。Gunsaulis 等^[34]研究表明,土壤有机质含量与红光波段的反射率具有较强的相关性,决定系数 R^2 可达 0.61。沙晋明等^[35]根据不同有机质含量,在不同环境和不同响应波段的特点分析,发现在整个波长范围内都存在着土壤有机质响应光谱,376.795、616.506 和 24.097 5 nm 波段附近的反射率与有机质含量都具有较好的负相关性。

由于土壤有机质没有明显的光谱吸收特征,为突出微弱的土壤有机质光谱信号,一般要对原始光谱反射率进行恰当变换,然后再建立相应的预测模型^[36]。Krishnan 等^[37]研究发现,利用可见光 623 nm 和 564 nm 波段的微分光谱,对有机质含量的估算精度高于近红外波段。Van 等^[38]在 1 100 ~ 2 500 nm 波段间,通过一阶微分光谱建立了偏最小二乘回归预测模型,成功预测了自然草地和农业草地土壤的有机质含量。谢伯承等^[39]通过便携式地物光谱仪,在 350 ~ 2 500 nm 波段间,测定土壤光谱特点,发现利用反射率倒数建立

的回归模型预测有机质含量精度更高。何挺等^[40]在 400 ~ 2 500 nm 波段内,对宜兴和横山县采集的 174 个土样的光谱特性分析表明,反射率对数的一阶微分的变换形式对土壤有机质含量变化最为敏感,所建模型相关系数达到 0.885。刘焕军等^[41]研究了黑龙江省黑土的光谱特征,对光谱形式进行变换之后,采用归一化后的一阶微分建立了相应的有机质估测模型,稳定性好,预测精确度高,可以用于研究区黑土有机质含量的速测。卢艳丽等^[42]分析了东北黑土在 350 ~ 2 500 nm 波段范围的光谱反射率变化,发现土壤有机质含量与光谱反射率一阶导数在 481 ~ 598 nm 波段范围内呈极显著负相关,而在 816 ~ 932 nm 和 1 039 ~ 1 415 nm 波段范围内表现为极显著的正相关,对原始光谱求导后,增加了有机质对光谱变化的敏感程度。王淼等^[43]根据红壤在 1 300 ~ 2 400 nm 波段范围内光谱变化特点,通过光谱一阶微分变换形式,建立了有机质 PLS 预测模型,估测结果与化学分析无显著差异,可用于红壤有机质速测。

土壤是生物圈、大气圈、水圈和岩石圈共同作用而形成的产物,其形成特点决定了其复杂性和多样性。因而不同的土壤会因为组成成分不一样,而形成不同的光谱曲线。土壤光谱反射曲线是多因素共同作用的结果,因而土壤中有有机质与土壤光谱反射率之间,不可能仅仅只是简单的线型关系就能描述。因而通过其非线性关系的研究,可以更加真实对应土壤变异特点,增加预测结果的精度。沈润平等^[44]通过运用多元线性逐步回归法和人工神经网络法建立了土壤有机质含量的高光谱反演模型,研究结果表明神经网络法,具有较强的信息综合能力和良好的非线性逼近能力,所预测结果精度高于多元线性逐步回归法。

1.4.4 有机质光谱预测的影响因素 土壤有机质没有特定的吸收波谱,在整个光谱曲线中,表现为降低了光谱反射率。土壤光谱曲线是土壤多因素的共同结果,因而影响土壤光谱反射率的因子,也会对有机质光谱预测结果产生影响。土壤光谱的影响因素,除了有机质之外,主要有土壤水分、质地和氧化铁。

土壤含水量对光谱反射率影响较大,土壤光谱反射率会随着土壤含水量的增加而逐渐降低,当含水量超过一临界值之后,随着土壤含水量增加,反射率反而会上升。Liu 等^[45]研究结果表明,水分在一临界值之下时土壤光谱反射率随土壤湿度的增加而降低,当超过这一临界值后,随土壤水分的增加而变大,这一临界值通常大于田间持水量。当含水量超过田间持水量时,土壤表层会形成水膜,造成光的镜面反射,使

土壤反射率增加^[46]。Whiting 等^[47]研究认为,当土壤水分达到田间持水量时,土壤有机质的光谱指示信号几乎消失。王森等^[48]运用最小二乘回归对采自江西、福建、浙江3省的红壤建立不同含水量的有机质光谱预测模型,其结果表明当含水量在150~200 g/kg时,相比其他含水量和风干样来说,其有机质含量预测精度最高。汤娜等^[49]对黑龙江省黑土进行有机质、含水量与光谱预测模型间的研究,结果表明有机质含量与表层0~20 cm含水量相关性最大,相关系数达0.59,含水量数据的加入,增加了模型预测的精度。

土壤质地对光谱反射率的影响主要表现在两个方面,一是土壤颗粒表面对光谱反射率的影响,颗粒越细,土壤表面越积越大,对土壤光谱反射率也越大;另一方面是土壤质地结构组成的变化,改变了土壤蓄水能力,从而影响了土壤光谱反射率。Bowers 等^[50]研究发现,随着土壤颗粒的变细,光谱反射率会呈指数增加,特别当土壤粒径小于400 nm时。周清^[51]通过制备5、2、1、0.5、0.28、0.145 mm 6个级别的粒径,比较6种粒径条件下获取光谱数据的稳定性,研究表明1 mm粒径的土样总体上具有相对较小的测试方向上的标准差向量及多次测试之间的标准差向量,是室内光谱测试较合适的土样粒径。

土壤中氧化铁与光谱反射率成负相关,氧化铁的含量越高,其光谱反射率越低,反之亦然。Stoner 和 Baumgardner^[52]研究表明,受高氧化铁(>40g/kg)含量控制的土壤光谱曲线甚至能够掩盖有机质含量对其特征的影响。李曦^[53]研究表明,氧化铁含量>30 g/kg时,会掩盖有机质的高光谱信息,含量在20~30 g/kg时,对有机质高光谱中可见光波段的信息有影响。氧化铁和有机质都是土壤颜色的重要组成部分,在视觉上有其共同的特点,使之相互影响。有研究表明,当有机质含量>20 g/kg时,可以盖过氧化铁对其结果预测的影响^[54]。

土壤中对光谱反射率的影响因素,不仅仅只是土壤自身组成特点对预测结果产生影响,测定的环境也会对结果产生影响,如光源入射角、光源到土壤表面的距离、探头到土样表面的距离等。周清等^[55]对土壤光谱测定实验室环境分析表明,根据测试几何条件对室内土壤高光谱曲线离散性影响的规律,在光源功率为50 W,探头视场角为8°的条件下,分别设置光源入射角15°、30°和45°,光源到土壤表面距离30、40和50 cm,探头到土样表面距离10、15和20 cm,通过组合比较分析,表明光源入射角度15°,光源距离土样表面距离30 cm,探头距离土样表面距离15 cm是室内土壤高光谱测试的最佳几何条件。

2 有机质测定方法优缺点比较

通过对有机质测定方法的介绍,根据各方法测定原理的不同,每一种方法在体现自身优点的同时,也存在明显的不足:

1) CO₂测定法,分为干烧法和湿烧化二种,能使有机碳全部分解,可以作为校核其他方法使用。但是由于测定过程繁琐,结果受碳酸盐干扰,并需要特定的仪器,因此不适合实验室使用。虽然实验过程中可以通过碳自动分析仪氧化样品,产生的CO₂也可以通过色谱仪直接测定,相比重量法和容量法测定CO₂可以更加方便,减小测定工作量,然而碳自动分析仪价格较高,限制了其广泛使用。

2) 化学氧化法,不需要特定的仪器,使用氧化剂氧化有机碳后,可以通过容量法和比色法来测定有机质含量。现今实验室用的较多的是化学氧化法中的重铬酸钾容量法,虽然试剂的挥发,易于污染室内空气,并且还原性物质使测定结果往往偏高,但其使用方便,测定简单,目前被实验室广泛使用。

3) 灼烧法操作简便,可以对原样直接进行测定,不需要对样品进行任何处理,也不需要加入任何化学试剂,因此测定过程简便,适合大量样品的测定。然而在烧失过程中,样品所减少的重量,不仅包括有机质含量,还包括样品中的结合水,从而使测定结果偏高。但对于现今区域化研究中,大量采样测定的需求,使用灼烧法测定有机质含量,能大大减少测定时间,加快工作效率。

4) 土壤光谱法,虽然操作方便、快速,适合有机质快速估测,然而光谱测定过程中,没有统一的测定标准,并且样品处理方式不同,其结果也会有差异,而且光谱仪价格较高,限制了其使用范围。虽然土壤水分、氧化铁、质地等对土壤光谱测定结果有影响,但是利用光谱法快速便捷的优点,对于比较同一农田区有机质含量高低,可以做到快速得出结果,有省时省力,效率高的特点。

3 结论与展望

传统方法测定有机质,通过田间采样,实验室化学分析,费时,费力,效率低。相比传统测定法,光谱法在测定土壤有机质时显示了较多的优点,随着研究的深入,预测模型的不断完善,特别是遥感技术的进一步发展,光谱测定有机质含量将显示出巨大的应用前景。然而由于土壤光谱的复杂性,并且其光谱曲线是多种因素(水、有机质、质地、氧化铁等)共同作用的结果,而简单对土样风干和磨碎,虽然可以减少

水分、质地对光谱反射率的影响,但由于土壤光谱测定的标准不统一,而且参数条件设置太理想化,并受多种环境因素影响,因而测定结果的准确度难以把握,而且光谱仪价格昂贵,也限制了土壤光谱测定法的广泛使用。鉴于目前测定土壤有机质方法的现况,应在将来深入开展以下方面的研究:

1) 不管是实验室有机质直接测定法,还是有机质光谱测定法,都是土壤异位测定。异位测定,不仅加重工作量,降低测定效率,而且样品在采集回实验室的过程中会受其他因素的干扰,影响测定结果。原位测定,不仅不需破坏土壤,而且测定效率高,可以解决长期定位试验中,土样长期采集而不能重复取样等问题。因此,研发携带便利、价格合理和操作方便的原位有机质测定工具显得非常重要。

2) 目前对有机质快速测定的研究,主要是基于有机质光谱特征的分析,通过分析有机质光谱反射率变化,建立相关模型,预测有机质含量;而对于其他环境因素(质地、水分、氧化铁等)对估测结果的影响研究较少,且预测模型基本只考虑单因素对光谱反射率的影响。因此,今后应结合多种影响因素,进一步加强土壤光谱估测有机质的研究,提高预测精度。

3) 在数字化和精准农业发展背景下,快速获取大量土壤信息,是当今农业发展所面临的具大问题,遥感技术的运用,可以大大减少常规研究的工作量,节省人力、物力,提高工作效率。因此,今后应加大土壤光谱技术在野外的运用,建立野外预测模型,结合野外复杂的环境特点,不断提高有机质预测模型精度,发挥遥感资源优势,提高遥感信息应用的有效性,为精准农业的实施,提供必要的信息和数据支撑。

4) 土壤有机质快速测定是今后数字化农业发展的必然趋势。目前对于快速预测有机质的光谱测定法,虽然取得了不少研究成果,然而还存在许多不足。应结合考虑土壤多种属性,提出操作更加方便,处理过程更加简单的快速测定方法。如土壤颜色的形成主要与土壤中具有染色作用的有机质和铁、锰等化合物有关,因而应进一步深入研究土壤颜色与土壤理化性质之间的关联,找出土壤有机质与土壤颜色之间可行性的预测手段,提出通过土壤颜色来快速测定有机质的方法。

参考文献:

- [1] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- [2] 史晓燕. 民勤和临泽绿洲—荒漠过渡带几种植物耐旱机制的研究[D]. 甘肃: 兰州大学, 2007
- [3] 陈卓. 黄渤海地区土壤有机碳对主要物理性状的影响[D]. 辽宁: 大连交通大学, 2008
- [4] Isabella B, Ines H, Michael R. Determination of total organic carbon — an overview of current methods[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(10/11): 716–726
- [5] 劳家桢. 土壤农化分析手册[M]. 北京: 农业出版社, 1988: 229–236
- [6] Neal RH, Younglove T. The use of a dry combustion infrared instrumental technique to determine total and organic carbon in California soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1993, 24(19/20): 2 733–27 46
- [7] Paniz JNG, Flores EMM, Dressler VL, Martins AF. Flow injection turbidimetric determination of total organic carbon with a gas-liquid transfer microreactor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 445(2): 139–144
- [8] Leong LS, Tanner PA. Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38(10): 875–879
- [9] 李志鹏, 潘根兴, 李恋卿, 张旭辉, 林凡. 水稻土和湿地土壤有机碳测定的 CNS 元素分析法与湿消化容量法之比较[J]. *土壤*, 2008, 40(4): 580–585
- [10] Walkley A, Black IA. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method[J]. *Soil science*, 1934, 37(1): 29–38
- [11] 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 67–78
- [12] 牛永绮, 陈兰生. 土壤有机质测定方法的进展[J]. *干旱环境监测*, 1998(2): 97–100, 128
- [13] Tam NFY, Yao MWY. An accurate, simple and novel analytical method for the determination of total organic carbon in sediment[J]. *International Journal Environment Analytical Chemistry*, 1998, 72(2): 137–150
- [14] 南京农学院主编. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1980: 36–39
- [15] Beaudoin A. A comparison of two methods for estimating the organic matter content of sediments[J]. *Journal of Paleolimnology*, 2003, 29(3): 387–390
- [16] 朱广伟, 秦伯强, 高光, 张路, 罗淑葱. 灼烧对沉积物烧失量及铁、磷测定的影响[J]. *分析试验室*, 2004, 23(9): 72–76
- [17] Condit HR. The spectral reflectance of American soils[J]. *Photogrammetric Engineering*, 1970, 36: 955–966
- [18] Stone ER, Baungardner MF. Characteristic variations in reflectance of surface soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45: 1 161–1 165
- [19] 戴昌达. 中国主要土壤光谱反射特性分类与数据处理的初步研究[A]//遥感文集[C]. 北京: 科学出版社, 1981: 315–323
- [20] 王人潮, 苏海萍, 王深法. 浙江省主要土壤光谱反射特性及其模糊分类在土壤分类中的应用研究[J]. *浙江农业大学学报*, 1986, 12(4): 464–471
- [21] 黄应丰, 刘腾辉. 华南主要土壤类型的光谱特性与土壤分[J]. *土壤学报*, 1995, 32(1): 58–68

- [22] 徐彬彬. 土壤光谱反射特性研究及其应用[J]. 土壤学进展, 1987, 15(1): 1-7
- [23] 汪周伟, 钱淑萍. 东北主要土壤的反射光谱特性[J]. 土壤通报, 1984(5): 209-211
- [24] Ben-Dor E, Banin A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties[J]. Soil Science Society of America Journal, 1995, 59(2): 364-372
- [25] Mutuo PK, Shepherd KD, Albrecht A, Cadisch G. Prediction of carbon mineralization rates from different soil physical fractions using diffuse reflectance spectroscopy[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38(7): 1 658-1 664
- [26] 王淼, 潘贤章, 解宪丽, 王昌昆, 刘娅, 李燕丽, 潘剑君. 土壤含水量对反射光谱法预测红壤土壤有机质的影响研究[J]. 土壤, 2012, 44(4): 645-651
- [27] Dematte JAM, Garcia GJ. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance[J]. Soil Science Society of America Journal, 1999, 63(2): 327-342
- [28] 彭杰, 张杨珠, 周清, 刘香伶, 周卫军. 去除有机质对土壤光谱特性的影响[J]. 土壤, 2006, 38(4): 453-458
- [29] 徐彬彬. 土壤光谱反射特性与理化性状的相关分析[A]//中国科学院南京土壤研究所. 土壤专报[C]. 北京: 科学出版社, 1986: 66-67
- [30] Chang CW, Laird DA. Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N[J]. Soil Science, 2002, 167(2): 110-116
- [31] Krishnan P, Alexander JD, Butler BJ, Hummel JW. Reflectance technique for predicting soil organic matter[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(6): 1 282-1 285
- [32] 徐彬彬, 吕达. 南疆土壤光谱反射特性与有机质含量的相关分析[J]. 科学通报, 1980, 25(6): 282-284
- [33] Dalal RC, Henry RJ. Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry[J]. Soil Science Society of America Journal, 1985, 50(1): 120-123
- [34] Gunsaulis FR, Kocher MF, Griffis CL. Surface structure effects on close-range reflectance as a function of soil organic matter content[J]. American Society of Agricultural Engineer, 1991, 34(2): 641-649
- [35] 沙晋明, 陈鹏程, 陈松林. 土壤有机质光谱响应特性研究[J]. 水土保持研究, 2003, 10(2): 21-24, 54
- [36] 李明赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006
- [37] Krishnan P, Alexander JD, Butler BJ. Reflectance technique for predicting soil organic matter[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(6): 1 282-1 285
- [38] Van WC, Mestdagh I, Lootens P, Xarlier L. Possibilities of near infrared reflectance spectroscopy for the prediction of organic carbon concentrations in grassland soil[J]. Journal of Agricultural Science, 2005, 143(6): 487-492
- [39] 谢伯承, 薛绪掌, 王纪华, 王国栋. 土壤参数的光谱实时分析[J]. 干旱地区农业研究, 2005, 23(3): 54-57
- [40] 何挺, 王静, 林宗坚, 程焯. 土壤有机质光谱特征研究[J]. 武汉大学学报(信息科学版), 2006, 31(11): 975-979
- [41] 刘焕军, 张柏, 赵军, 张兴义, 宋开山, 王宗明, 段洪涛. 黑土有机质含量高光谱模型研究[J]. 土壤学报, 2007, 44(1): 27-32
- [42] 卢艳丽, 白由路, 杨俐苹, 王红娟. 基于高光谱的土壤有机质含量预测模型的建立与评价[J]. 中国农业科学, 2007, 40(9): 1 989-1 995
- [43] 王淼, 解宪丽, 周睿, 王宝良, 王昌昆, 刘娅, 潘剑君, 沈润平, 潘贤章. 基于可见光-近红外漫反射光谱的红壤有机质预测及其最优波段选择[J]. 土壤学报, 2011, 48(5): 1 083-1 089
- [44] 沈润平, 丁国香, 魏国栓, 孙波. 基于人工神经网络的土壤有机质含量高光谱反演[J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 391-397
- [45] Liu WD, Baret F, Gu XF, Tong QX, Zheng LF, Zhang B. Relating soil surface moisture to reflectance[J]. Remote Sensing of Environment, 2002, 81(2/3): 238-246
- [46] 徐金鸿, 徐瑞松, 夏斌, 朱照宇. 土壤遥感监测研究进展[J]. 水土保持研究, 2006, 13(2): 17-20
- [47] Whiting ML, Li L, Ustin SL. Predicting water content using Gaussian model on soil spectra[J]. Remote Sensing of Environment, 2004, 89(4): 535-552
- [48] 王淼, 潘贤章, 解宪丽, 王昌昆, 刘娅, 李燕丽, 潘剑君. 土壤含水量对反射光谱法预测红壤土壤有机质的影响研究[J]. 土壤, 2012, 44(4): 645-651
- [49] 汤娜, 张新乐, 刘焕军, 杨振华, 胡言亮, 于晓静. 土壤有机质与水分反射光谱响应特征综合作用模拟[J]. 土壤通报, 2013, 44(1): 72-76
- [50] Bowers SA, Hanks RJ. Reflection of radiant energy from soil[J]. Soil Science, 1965, 100(2): 130-138
- [51] 周清. 土壤有机质含量高光谱预测模型及其差异性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004
- [52] Stoner ER, Baumgardner MF. Characteristic variations in reflectance of surface soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1981, 45(6): 1 161-1 165
- [53] 李曦. 基于高光谱遥感的土壤有机质预测建模研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
- [54] Krishnan P, Alexander JD, Butler BJ, Hummel JW. Reflectance technique for predicting soil organic matter[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, 44(6): 1 282-1 285
- [55] 周清, 周斌, 王人潮, 张扬珠. 室内几何测试条件对土壤高光谱数据离散性的影响[J]. 华南农业大学学报, 2005, 26(1): 31-35

Review on Detection Methods of Soil Organic Matter (SOM)

WU Cai-wu, XIA Jian-xin^{*}, DUAN Zheng-rong

(College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

Abstract: SOM is a major component of soil, playing an important role in determining the dynamic changes of soil quality. In order to conveniently understand the limitations of current detection methods of SOM for developing new measurement tools for SOM, this paper firstly summarized the current measuring methods of SOM, including dry combustion method, titration method, chemical oxidation, loss-on-ignition method and spectrometric method; secondly, analyzed the advantages and disadvantages of all methods and discussed the optimal method; thirdly, proposed an ideal about in-situ and nondestructive measurement tool with regards to agricultural requirement and measurement method's shortcomings; finally, discussed the prospect of rapid determination in future research. This paper is hoped to provide fundamental information support and proposal for precise agriculture implementation and sustainable agricultural development.

Key words: Soil organic matter; Soil spectral; Detection method; Chemical analysis